Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale" n. 140 del 16 giugno 1988 - Serie generale

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I (70%)

GAZZETTA UFFICIALE

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Giovedì, 16 giugno 1988** SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 53

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 24 maggio 1988, n. **203.**

Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell'art. 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183.

SOMMARIO

LEGGI E DECRETI PRESIDENZIALI

DECRETO DEL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA 24 maggio 1988, n. 203.

Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell'art. 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183.

IL PRESIDENTE DELLA REPUBBLICA

Visti gli articoli 76 e 87 della Costituzione;

Vista la legge 16 aprile 1987, n. 183, concernente il coordinamento delle politiche comunitarie riguardanti l'appartenenza dell'Italia alle Comunità europee e l'adeguamento dell'ordinamento interno agli atti normativi comunitari;

Viste le direttive CEE nuneri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, tutte indicate nell'elenco *C* allegato alla legge 16 aprile 1987, n. 183;

Considerato che in data 6 maggio 1988, ai termini dell'art. 15 della citata legge 16 aprile 1987, n. 183, che delega il Governo ad emanare norme attuative delle direttive indicate nel predetto elenco *C* è stato inviato lo schema del presente provvedimento ai Presidenti della Camera dei deputati e del Senato della Repubblica per gli adempimenti ivi previsti;

Acquisito il parere delle competenti commissioni della Camera dei deputati e del Senato della Repubblica;

Vista la deliberazione del Consiglio dei Ministri, adottata nella riunione del 20 maggio 1988;

Sulla proposta del Ministro per il coordinamento delle politiche comunitarie, di concerto con i Ministri degli affari esteri, di grazia e giustizia, del tesoro, dell'industria, del commercio e dell'artigianato, della sanità, dell'ambiente e per gli affari regionali ed i problemi istituzionali;

EMANA

il seguente decreto:

Art. 1.

1. Il presente decreto detta norme per la tutela della qualità dell'aria ai fini della protezione della salute e dell'ambiente su tutto il territorio nazionale.

2. Sono sottoposti alla disciplina del presente decreto:

a) tutti gli impianti che possono dar luogo ad emissione nell'atmosfera;

b) le caratteristiche merceologiche dei combustibili ed il loro impiego;

c) i valori limite ed i valori guida per gli inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno ed i relativi metodi di campionamento, analisi e valutazione;

d) i limiti delle emissioni inquinanti ed i relativi metodi di campionamento, analisi e valutazione.

Art. 2.

Ai fini del presente decreto si intende per:

1. *Inquinamento atmosferico:* ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di uno o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati.

2. *Valori limite di qualità dell'aria:* limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti nell'ambiente esterno.

3. *Valori guida di qualità dell'aria:* limiti delle concentrazioni e limiti di esposizione relativi ad inquinamenti nell'ambiente esterno destinati:

a) alla prevenzione a lungo termine in materia di salute e protezione dell'ambiente;

b) a costituire parametri di riferimento per l'istituzione di zone specifiche di protezione ambientale per le quali è necessaria una particolare tutela della qualità dell'aria.

4. *Emissione:* qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa introdotta nell'atmosfera, proveniente da un impianto, che possa produrre inquinamento atmosferico.

5. *Linee guida per il contenimento delle emissioni:* criteri in linea con l'evoluzione tecnica messi a punto relativamente a settori industriali contenenti indicazioni su:

a) cicli tecnologici;

b) migliore tecnologia disponibile relativamente ai sistemi del contenimento delle emissioni;

c) fattori di emissione con e senza l'applicazione della migliore tecnologia disponibile per il contenimento delle emissioni.

Sulla base dei predetti criteri sono individuati i valori minimi e massimi di emissione.

6. *Fattore di emissione:* la quantità di sostanza inquinante emessa riferita al processo produttivo considerato nella sua globalità e nelle sue fasi tecnologiche; si esprime in termine di massa inquinante emessa, rapportata alla massa di prodotto o materia prima impiegata, o comunque ad altri parametri idonei a rappresentare il settore produttivo in esame.

7. *Migliore tecnologia disponibile:* sistema tecnologico adeguatamente verificato e sperimentato che consente il contenimento e/o la riduzione delle emissioni a livelli accettabili per la protezione della salute e dell'ambiente, sempreché l'applicazione di tali misure non comporti costi eccessivi.

8. *Valore limite di emissione:* la concentrazione e/o la massa di sostanze inquinanti nella emissione degli impianti in un dato intervallo di tempo che non devono essere superate.

9. *Impianto:* lo stabilimento o altro impianto fisso che serva per usi industriali o di pubblica utilità e possa provocare inquinamento atmosferico, ad esclusione di quelli destinati alla difesa nazionale.

10. *Impianto esistente:* un impianto che sia in funzione, costruito ovvero autorizzato prima della data di entrata in vigore del presente decreto.

Art. 3.

1. Con decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri, su proposta del Ministro dell'ambiente, di concerto con i Ministri della sanità e dell'industria del commercio e dell'artigianato, sono fissati ed aggiornati i valori limite ed i valori guida di qualità dell'aria, validi su tutto il territorio nazionale.

2. Con decreto del Ministro dell'ambiente, di concerto con i Ministri della sanità e dell'industria del commercio e dell'artigianato, sentita la conferenza dei presidenti delle giunte regionali, sono fissati ed aggiornati:

a) le linee guida per il contenimento delle emissioni, nonché i valori minimi e massimi di emissione;

b) i metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti e dei combustibili;

c) i criteri per l'utilizzazione delle migliori tecnologie disponibili;

d) i criteri temporali per l'adeguamento progressivo degli impianti esistenti alla normativa del presente decreto.

3. Fino alle date che saranno indicate nei decreti di cui ai commi 1 e 2, si applicano le disposizioni del presente decreto e del decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 28 marzo 1983, pubblicato nel supplemento ordinario alla *Gazzetta Ufficiale* n. 145 del 28 maggio 1983.

4. Il Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro della sanità, provvede:

a) a predisporre, entro centottanta giorni dalla data di entrata in vigore del presente decreto, i criteri per l'elaborazione dei piani regionali per il risanamento e la tutela della qualità dell'aria, tenuto conto delle esperienze regionali già acquisite;

b) a redigere il piano nazionale di tutela della qualità dell'aria sulla base dei piani regionali, previa verifica della loro compatibilità;

c) ad individuare, sentite le regioni interessate, zone a carattere interregionale nelle quali, per la presenza di un maggior inquinamento atmosferico o per le loro caratteristiche paesaggistiche ambientali, sono stabiliti valori limite delle emissioni o valori limite di qualità dell'aria più restrittivi;

d) a predisporre i criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell'aria, da effettuare con i sistemi di rilevamento regionali, nonché una relazione annuale sullo stato della qualità dell'aria formulata sulla base delle relazioni e dei dati forniti dalle regioni;

e) a predisporre i criteri per l'inventario nazionale delle fonti di emissione e al suo periodico aggiornamento sulla base dei dati forniti dalle regioni.

Art. 4.

1. Fatte salve le competenze dello Stato, la tutela dell'ambiente dall'inquinamento atmosferico spetta alle regioni, che la esercitano nell'ambito dei principi contenuti nel presente decreto e delle altre leggi dello Stato. In particolare è di competenza delle regioni:

a) la formulazione dei piani di rilevamento, prevenzione, conservazione e risanamento del proprio territorio, nel rispetto dei valori limite di qualità dell'aria;

b) la fissazione di valori limite di qualità dell'aria, compresi tra i valori limite e i valori guida ove determinati dallo Stato, nell'ambito dei piani di conservazione per zone specifiche nelle quali ritengono necessario limitare o prevenire un aumento dell'inquinamento dell'aria derivante da sviluppi urbani o industriali;

c) la fissazione dei valori di qualità dell'aria coincidenti o compresi nei valori guida, ovvero ad essi inferiori, nell'ambito dei piani di protezione ambientale per zone determinate, nelle quali è necessario assicurare una speciale protezione dell'ambiente;

d) la fissazione dei valori delle emissioni di impianti, sulla base della migliore tecnologia disponibile e tenendo conto delle linee guida fissate dallo Stato e dei relativi valori di emissione. In assenza di determinazioni regionali, non deve comunque essere superato il più elevato dei valori di emissione definiti nelle linee guida, fatti salvi i poteri sostitutivi degli organi statali;

e) la fissazione per zone particolarmente inquinate o per specifiche esigenze di tutela ambientale, nell'ambito dei piani di cui al punto *a)*, di valori limite delle emissioni più restrittivi dei valori minimi di emissione definiti nelle linee guida, nonché per talune categorie di impianti la determinazione di particolari condizioni di costruzione o di esercizio;

f) l'indirizzo ed il coordinamento dei sistemi di controllo e di rilevazione degli inquinanti atmosferici e l'organizzazione dell'inventario regionale delle emissioni;

g) la predisposizione di relazioni annuali sulla qualità dell'aria da trasmettere ai Ministeri dell'ambiente e della sanità, per i fini indicati all'art. 3, comma 4, lettera *d)*.

Art. 5.

1. È di competenza delle province la redazione e tenuta dell'inventario provinciale delle emissioni atmosferiche, redatto sulla base dei criteri individuati dalle autorità statali competenti ed attuato secondo le indicazioni organizzative della regione.

Art. 6.

1. In attesa di una riforma organica delle competenze per il rilascio delle autorizzazioni da parte dello Stato, delle regioni e degli enti locali, e fatte salve le attuali competenze in materia, per la costruzione di un nuovo impianto deve essere presentata domanda di autorizzazione alla regione o alla provincia autonoma competente, corredata dal progetto nel quale sono comunque indicati il ciclo produttivo, le tecnologie adottate per prevenire l'inquinamento, la quantità e la qualità delle emissioni, nonché il termine per la messa a regime degli impianti.

2. Copia della domanda di cui al comma 1 deve essere trasmessa al Ministro dell'ambiente, nonché allegata alla domanda di concessione edilizia rivolta al sindaco.

Art. 7.

1. Ai fini del rilascio dell'autorizzazione la regione accerta:

a) che siano previste tutte le misure appropriate di prevenzione dell'inquinamento atmosferico;

b) che l'impianto progettato non comporti emissioni superiori ai limiti consentiti.

2. La regione si pronuncia sulla domanda, sentito il comune o i comuni ove è localizzato l'impianto, entro sessanta giorni dalla presentazione della domanda stessa, ovvero, nel caso in cui ritenga di invitare il richiedente ad apportare modifiche al progetto, entro trenta giorni dalla presentazione di dette modifiche; decorsi inutilmente tali termini, l'interessato, entro i successivi sessanta giorni, ha facoltà di richiedere al Ministro dell'ambiente di provvedere sulla domanda, notificando tale istanza alla regione. Il Ministro dell'ambiente, di concerto con i Ministri della sanità e dell'industria, del commercio e dell'artigianato, provvede entro i successivi trenta giorni.

3. L'autorizzazione stabilisce, in ogni caso, la quantità e la qualità delle emissioni misurate secondo le metodologie prescritte, nonché il termine per la messa a regime degli impianti.

4. Il sindaco è tenuto ad esprimere il parere entro quarantacinque giorni dalla richiesta della regione.

5. La regione, contestualmente al rilascio del provvedimento autorizzatorio, comunica alle autorità competenti e all'impresa la periodicità e la tipologia dei controlli comunque necessari.

Art. 8.

1. L'impresa, almeno quindici giorni prima di dare inizio alla messa in esercizio degli impianti, ne dà comunicazione alla regione e al sindaco del comune o dei comuni interessati.

2. Entro quindici giorni dalla data fissata per la messa a regime degli impianti, l'impresa comunica alla regione e ai comuni interessati i dati relativi alle emissioni effettuate da tale data per un periodo continuativo di dieci giorni.

3. Entro centoventi giorni dalla data indicata per la messa a regime dell'impianto, la regione deve accertare la regolarità delle misure e dei dispositivi di prevenzione dell'inquinamento, nonché il rispetto dei valori limite. *Ove accerti che le emissioni superino i limiti indicati nell'autorizzazione, prescrive le misure necessarie per riportare le emissioni, entro un termine prefissato, nei limiti prescritti.*

Art. 9.

1. L'autorità competente per il controllo è autorizzata ad effettuare all'interno degli impianti tutte le ispezioni che ritenga necessarie per l'accertamento delle condizioni che danno luogo alla formazione delle emissioni.

Art. 10.

1. In caso di inosservanza delle prescrizioni autorizzatorie, l'autorità regionale competente procede secondo la gravità delle infrazioni:

a) alla diffida, assegnando un termine entro il quale devono essere eliminate le irregolarità;

b) alla diffida e contestuale sospensione della attività autorizzata per un tempo determinato, ove si manifestino situazioni di pericolo per la salute e/o per l'ambiente;

c) alla revoca dell'autorizzazione e alla chiusura dell'impianto, in caso di mancato adeguamento alle prescrizioni imposte con la diffida e in caso di reiterate violazioni che determinino situazioni di pericolo e di danno per la salute e/o per l'ambiente.

Art. 11.

1. Le prescrizioni dell'autorizzazione possono essere modificate in seguito all'evoluzione della migliore tecnologia disponibile, nonché alla evoluzione della situazione ambientale.

Art. 12.

1. Per gli impianti esistenti deve essere presentata domanda di autorizzazione alla regione o alla provincia autonoma competente entro dodici mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto, corredata da una relazione tecnica contenente la descrizione del ciclo produttivo, le tecnologie adottate per prevenire l'inquinamento, la quantità e la qualità delle emissioni, nonché un progetto di adeguamento delle emissioni redatto sulla base dei parametri indicati nell'art. 13, comma 1.

Art. 13.

1. La regione, tenuto conto, oltre che dello stato dell'ambiente atmosferico e dei piani di risanamento, anche delle caratteristiche tecniche degli impianti, del tasso di utilizzazione e della durata della vita residua degli impianti, della qualità e quantità delle sostanze inquinanti contenute nelle emissioni, degli oneri economici derivanti dall'applicazione della migliore tecnologia disponibile, autorizza in via provvisoria la continuazione delle emissioni stabilendo le prescrizioni sui tempi e modi di adeguamento.

2. L'autorità competente provvede sulla domanda nel termine di centoventi giorni dalla data di ricevimento della medesima.

3. Decorso inutilmente il termine di cui al comma 2, salve le responsabilità delle autorità competenti, l'impresa è comunque tenuta a realizzare il progetto di adeguamento nei termini e nei modi indicati nella domanda e a rispettare il più elevato dei valori di emissione definito nelle linee guida di cui all'art. 3, comma 2, ovvero i valori limite fissati dalle regioni.

4. L'autorizzazione definitiva è concessa previo accertamento dell'osservanza delle prescrizioni contenute nell'autorizzazione provvisoria, ovvero nell'ipotesi di cui al comma 3, salve le prescrizioni integrative, previo accertamento della realizzazione del progetto di adeguamento delle emissioni presentato dall'impresa a corredo della domanda di autorizzazione.

5. Sino alla data del rilascio dell'autorizzazione definitiva devono essere adottate tutte le misure necessarie ad evitare un peggioramento, anche temporaneo, delle emissioni.

Art. 14.

1. Le disposizioni di cui agli articoli 9, 10 e 11 si applicano anche agli impianti esistenti.

2. L'autorità competente esercita i poteri di cui all'art. 10, anche nei casi di inosservanza degli obblighi di cui all'art. 13, comma 3.

Art. 15.

1. Sono sottoposte a preventiva autorizzazione:

a) la modifica sostanziale dell'impianto che comporti variazioni qualitative e/o quantitative delle emissioni inquinanti;

b) il trasferimento dell'impianto in altra località.

Art. 16.

1. Entro tre mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto sono stabiliti, ai sensi dell'art. 2, comma 2, della legge 8 luglio 1986, n. 349, le caratteristiche dei combustibili destinati ad essere utilizzati negli impianti in relazione alle finalità e ai contenuti del presente decreto.

Art. 17.

1. L'art. 6 non si applica alle centrali termoelettriche e alle raffinerie di olii minerali.

2. Le autorizzazioni di competenza del Ministro della industria, del commercio e dell'artigianato, previste dalle disposizioni vigenti per la costruzione e l'esercizio degli impianti di cui al comma 1, sono rilasciate previo parere favorevole dei Ministri dell'ambiente e della sanità, sentita la regione interessata. Dopo l'approvazione del piano energetico nazionale, per le centrali di nuova installazione saranno applicate, anche in deroga alle disposizioni del presente decreto, le procedure definite nell'ambito del piano medesimo.

3. Il parere di cui al comma 2 è comunicato alla regione e al sindaco del comune interessato.

4. Le misure previste dall'art. 8, comma 3, secondo periodo, e dell'art. 10 sono adottate, a seguito di rapporto della regione, dal Ministro dell'Industria, del commercio e dell'artigianato, in conformità alla proposta del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro della sanità.

5. Con la procedura prevista dal comma 4 sono adottati i provvedimenti previsti dall'art. 13, commi 1, 2 e 4.

Art. 18.

1. Le domande di autorizzazione ed i provvedimenti delle competenti autorità sono messi a disposizione del pubblico, ai sensi dell'art. 14, comma 3, della legge 8 luglio 1986, n. 349.

Art. 19.

1. L'approvazione dei progetti di impianti industriali e le autorizzazioni all'esercizio degli impianti stessi, previsti dal decreto del Presidente della Repubblica 15 aprile 1971, n. 322, sono sostituite dalle autorizzazioni stabilite dal presente decreto.

Art. 20.

1. La tabella *A* dell'allegato I al decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 28 marzo 1983, è modificata, per quanto riguarda il biossido di zolfo ed il biossido di azoto, dalla tabella di cui all'allegato I, che si applica su tutto il territorio nazionale.

Art. 21.

1. Per i fini indicati nel presente decreto, sono fissati i valori guida di qualità dell'aria per il biossido di zolfo, le particelle sospese ed il biossido di azoto riportati nell'allegato II.

Art. 22.

1. I metodi di prelievo ed analisi degli inquinanti dell'aria contenuti nell'allegato II al decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 28 marzo 1983, relativi alla determinazione delle concentrazioni del biossido di zolfo, appendice 3, e del biossido di azoto, appendice 4, sono, rispettivamente, sostituiti dai metodi riportati nelle appendici 3 e 4 dell'allegato III.

2. Ai metodi di prelievo ed analisi degli inquinanti dell'aria contenuti nell'allegato II al decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 28 marzo 1983, è aggiunta l'appendice 12 concernente il metodo per la determinazione dell'indice di fumo nero riportato nell'allegato III.

3. I metodi di prelievo ed analisi degli inquinanti dell'aria contenuti nell'allegato II al decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri in data 28 marzo 1983, relativi alla determinazione del materiale particellare in sospensione nell'aria, appendice 2, ed alla determinazione del piombo, appendice 5, sono modificati ed integrati dall'allegato IV.

Art. 23.

1. Al fine di verificare la corrispondenza di dati rilevati con il metodo gravimetrico e con il metodo dei fumi neri per la determinazione delle concentrazioni di particelle sospese nell'aria, le regioni devono effettuare, in una serie di stazioni rappresentative, misurazioni parallele con i due metodi e trasmettere i risultati, ogni sei mesi, ai Ministeri dell'ambiente e della sanità.

Art. 24.

1. Chi inizia la costruzione di un nuovo impianto senza l'autorizzazione, ovvero ne continua l'esercizio con autorizzazione sospesa, rifiutata, revocata, ovvero dopo l'ordine di chiusura dell'impianto, è punito con la pena dell'arresto da due mesi a due anni e dell'ammenda da lire cinquecentomila a lire duemilioni.

2. Chi attiva l'esercizio di un nuovo impianto senza averne dato, nel termine prescritto, comunicazione preventiva alle autorità competenti è punito con l'arresto sino ad un anno o con l'ammenda sino a due milioni.

3. Chi omette di comunicare alla regione, nel termine con riferimento al periodo prescritto, i dati relativi alle emissioni, effettuate a partire dalla data di messa a regime degli impianti, è punito con l'arresto sino a sei mesi o con l'ammenda sino a due milioni.

4. Chi, nell'esercizio di un nuovo impianto, non osserva le prescrizioni dell'autorizzazione o quelle imposte dalla autorità competente nell'ambito dei poteri ad essa spettanti, è punito con l'arresto sino ad un anno o con l'ammenda sino a lire due milioni.

5. Alla pena prevista dal comma 4 soggiace chi nell'esercizio di un nuovo impianto non rispetta i valori limite di emissione stabiliti direttamente dalla normativa statale e regionale.

6. Nei casi previsti dai commi 4 e 5 si applica sempre la pena dell'arresto sino ad un anno se il superamento dei valori limite di emissione determina il superamento dei valori limite di qualità dell'aria.

Art. 25.

1. Chi, esercitando un impianto esistente, non presenta alle autorità competenti, ai sensi dell'art. 12, la domanda di autorizzazione nel termine prescritto, è punito con l'arresto fino a due anni o con l'ammenda da lire cinquecentomila a lire due milioni.

2. Chi, nel caso previsto dal comma 1, non osserva le prescrizioni dell'autorizzazione o quelle imposte dalla autorità competente nell'ambito dei poteri ad essa spettanti, ovvero non realizza il progetto di adeguamento delle emissioni nei tempi e nei modi indicati nella domanda di autorizzazione, è punito con l'arresto sino ad un anno o con l'ammenda sino a lire due milioni.

3. Alla pena prevista dal comma 2 soggiace chi nell'esercizio di un impianto esistente non rispetta i valori di emissione stabiliti direttamente dalla normativa statale o regionale.

4. Nei casi previsti dai commi 2 e 3 si applica sempre la pena dell'arresto sino ad un anno se il superamento dei valori limite di emissione determina il superamento dei valori limite di qualità dell'aria.

5. È sottoposto alla pena dell'arresto da due mesi a due anni e dell'ammenda da lire cinquecentomila a due milioni chi continua l'esercizio dell'impianto esistente con autorizzazione sospesa, rifiutata, revocata, ovvero dopo l'ordine di chiusura dell'impianto.

6. Chi esegue la modifica o il trasferimento dell'impianto senza l'autorizzazione prescritta dall'art. 13 è punito, nel primo caso, con l'arresto sino a sei mesi o con l'ammenda sino a lire due milioni, e, nel secondo, con l'arresto sino a due anni o con l'ammenda da lire cinquecentomila a lire due milioni.

7. Chi contravviene all'obbligo previsto nel comma 5 dell'art. 13 è punito con la pena dell'arresto sino ad un anno o dell'ammenda sino a lire due milioni.

Art. 26.

1. I titolari degli impianti che non utilizzano i combustibili conformi alle prescrizioni che saranno adottate ai sensi dell'art. 16 sono puniti con l'arresto sino a due anni o con l'ammenda da lire cinquecentomila a lire due milioni.

Il presente decreto, munito del sigillo dello Stato, sarà inserito nella Raccolta ufficiale degli atti normativi della Repubblica italiana. È fatto obbligo a chiuque spetti di osservarlo e di farlo osservare.

Dato a Roma, addì 24 maggio 1988

COSSIGA

De Mita, *Presidente del Consiglio dei Ministri*

La Pergola, *Ministro per il coordinamento delle politiche comunitarie*

Andreotti, *Ministro degli affari esteri*

Vassalli, *Ministro di grazia e giustizia*

Amato, *Ministro del tesoro*

Battaglia, *Ministro dell'industria, del commercio e dell'artigianato*

Donat Cattin, *Ministro della sanità*

Ruffolo, *Ministro dell'ambiente*

Maccanico, *Ministro per gli affari regionali ed i problemi istituzionali*

Visto, *il Guardasigilli*, Vassalli
Registrato alla Corte dei conti, addì 4 giugno 1988
Atti di Governo, registro n. 74, foglio n. 25

ALLEGATO I

VALORI LIMITE DI QUALITÀ DELL'ARIA

Inquinante	Valore limite	Periodo di riferimento
Biossido di zolfo SO_2	Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno: 80 µg/m³	1° aprile-31 marzo
Idem	98° percentile delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno: 250 µg/m³ (*)	1° aprile-31 marzo
Idem	Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate durante l'inverno: 130 µg/m³	1°ottobre-31marzo
Biossido di azoto NO_2	98° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno: 200 µg/m³	1° gennaio-31 dicembre

(*) Si devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di tre giorni consecutivi; inoltre si deve cercare di prevenire e ridurre detti superamenti.

Nota 1

Per il riconoscimento della validità del calcolo del 98° percentile, è necessario che il 75° dei valori possibili sia disponibile ed uniformemente ripartito, se possibile, sull'intero anno considerato per il luogo di misurazione preso in esame.

Se, per certi luoghi, i valori misurati non fossero disponibili per un periodo superiore a 10 giorni, lo si dovrà precisare nell'indicare il precentile calcolato.

Il calcolo del 98° percentile in base ai valori rilevati durante l'anno va eseguito a partire dai valori effettivamente misurati.

I valori misurati vengono arrotondati al µg/m³ più vicino. Tutti i valori sono riportati in un elenco compilato in ordine crescente per ogni luogo:

$$X_1 \leq X_2 \leq X_3 \ldots\ldots\ldots X_K \leq X \ldots\ldots\ldots X_{N-1} \leq X_N$$

Il 98° percentile è il valore dell'elemento di ordine K per il quale K viene calcolato mediante la seguente formula:

$$K = (q \times N)$$

dove q è uguale a 0,98 per il 98° percentile e a 0,50 per il 50° percentile, N essendo il numero dei valori effettivamente misurati.

Il valore di $(q \times N)$ viene arrotondato al numero intero più vicino.

Qualora gli strumenti di misura non permettano ancora di fornire valori discreti ma forniscano solo classi di valori superiori a 1 µg/m³, si utilizzerà per il calcolo del percentile una interpolazione, a condizione che la formula di interpolazione sia accettata dalla Commissione delle C.E. e che le classi di valori non siano superiori a 10 µg/m³.

Questa deroga temporanea è valida solo per gli strumenti attualmente installati, per una durata non superiore alla durata di vita delle attrezzature in questione, ed è in ogni caso limitata al 31 marzo 1995.

Nota 2

1. La misurazione delle concentrazioni di biossido di azoto nell'ambiente ha lo scopo di valutare nel modo più caratteristico possibile il rischio individuale per quanto concerne l'esposizione al di là del valore limite; i punti di misurazione dovrebbero pertanto essere scelti, possibilmente, tra i luoghi in cui tale rischio può essere il più elevato.

A tal fine vanno presi in considerazione due casi distinti:

1.1. Le aree prevalentemente soggette all'inquinamento dovuto agli autoveicoli e quindi limitate alle vicinanze di strade con intensa circolazione;

1.2. Le aree più estese in cui gli scarichi provenienti da fonti fisse contribuiscono a loro volta in maniera sostanziale all'inquinamento.

2. Nel caso 1.1. i punti di misurazione dovrebbero venire scelti:

in modo da coprire gli esempi dei principali tipi di aree prevalentemente influenzate dall'inquinamento dovuto agli autoveicoli, soprattutto le strade anguste, con intensa circolazione e i principali incroci;

in modo da essere, per quanto possibile, quelli in cui le concentrazioni di biossido di azoto, quali sono specificate al punto 1, sono considerate tra le più elevate.

3. Nel fissare il numero di stazioni da installare per quanto riguarda le aree determinate al punto 1.2. si deve tenere conto:

dell'estensione dell'area inquinata;

dell'eterogeneità della distribuzione dell'inquinamento nello spazio.

La scelta dei luoghi non dovrebbe escludere le strade anguste con intensa circolazione e i principali incroci quali sono definiti al punto 2, qualora vi sia un rischio di superamento del valore limite dovuto ad un inquinamento sostanziale proveniente da fonti fisse di combustione.

4. La lettura finale degli strumenti deve rendere possibile il calcolo della media oraria.

ALLEGATO II

VALORI GUIDA DI QUALITÀ DELL'ARIA

Inquinante	Valore guida	Periodo di riferimento
Biossido di zolfo SO_2	Media aritmetica delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno: da 40 a 60 µg/m³	1° aprile-31 marzo
Idem	Valore medio delle 24 ore: da 100 a 150 µg/m³	dalle 00 alle 24 di ciascun giorno
Biossido di azoto NO_2	50° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno: 50 µg/m³	1° gennaio-31 dicembre
Idem	98° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno: 135 µg/m³	1° gennaio-31 dicembre
Particelle sospese (misurate con il metodo dei fumi neri)	Media aritmetica delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno: da 40 a 60 µg fumo nero equivalente/m³	1° aprile-31 marzo
Idem	Valore medio delle 24 ore: da 100 a 150 µg fumo nero equivalente/m³	dalle 00 alle 24 di ciascun giorno

Anche per i valori guida valgono le note 1 e 2 dell'allegato I.

ALLEGATO III

METODI DI PRELIEVO E DI ANALISI DEGLI INQUINANTI DELL'ARIA

Appendice 3

DETERMINAZIONE DEL BIOSSIDO DI AZOTO

1. PRINCIPIO DEL METODO.

Il biossido di zolfo presente nell'atmosfera viene fatto assorbire in una soluzione di tetracloromercurato di sodio con formazione di un complesso diclorosolfitomercurato che non viene ossidato dall'ossigeno dell'aria.

Questo complesso, per aggiunta di aldeide formica e di pararosanilina in soluzione acida, dà luogo all'acido pararosanilinmetilsolfonico di color rosso purpureo.

L'intensità del colore di questo complesso, misurata per via spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 548 nm, è proporzionale alla concentrazione del biossido di zolfo.

Il metodo è applicabile nell'intervallo di concentrazione tra 3 e 500 µg di biossido di zolfo per metro cubo di aria (nota 1).

La concentrazione di biossido di zolfo viene ricavata per mezzo di una curva di taratura preparata con l'impiego di miscele di gas di taratura (cfr. 6.2.).

Per i controlli di routine, a seconda delle apparecchiature disponibili in laboratorio, può convenire in taluni casi sostituire le miscele di gas di taratura con soluzioni di solfito di sodio a concentrazione nota.

Tuttavia questo procedimento può essere applicato solo dopo un idoneo controllo con un dispositivo a permeazione.

2. INTERFERENZE.

L'interferenza del biossido di azoto è eliminata mediante l'aggiunta di acido solfammico; l'ozono non interferisce se si lascia intercorrere un tempo minimo di 20 minuti tra la fine del prelievo e l'aggiunta dei reattivi.

Le interferenze di ioni metallici quale Fe(III), Mn(II), Cr(III), Cu(II) e V(V) sono eliminate per l'aggiunta del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico.

Eventuale torbidità o precipitati devono essere eliminati dalla soluzione assorbente dopo il prelievo.

3. REAGENTI.

Salvo indicazione diversa, per acqua si intende acqua distillata esente da sostanze ossidanti, di preferenza bidistillata con apparecchiatura di vetro.

3.1. *Soluzione assorbente di tetracloromercurato 0,04 M.*

Disciogliere 10,9 g di cloruro di mercurico $HgCl_2$, 4,7 g di cloruro di sodio NaCl e 0,07 g del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico in acqua distillata e portare il volume a un litro.

La soluzione è stabile per almeno due mesi a temperatura ambiente e non può essere adoperata se si forma un precipitato. Fare attenzione nell'usare la soluzione perchè è molto tossica (note 2, 3 e 10).

3.2. *Soluzione di acido solfammico.*

Disciogliere 0,6 g di acido fammico NH_2SO_3H in acqua distillata e portare il volume a 100 ml. La soluzione è stabile per alcuni giorni se protetta dall'aria.

3.3. *Soluzione di formaldeide.*

Diluire 5 ml di soluzione di formaldeide al 40% a un litro con acqua distillata. La soluzione è instabile e va preparata giornalmente.

3.4. *Acido cloridrico 1 M.*

Diluire 86 ml di acido cloridrico concentrato (HCl p. sp. = 1,19 g/ml) a un litro con acqua distillata.

3.5. *Soluzione di pararosanilina 0,2%.*

Disciogliere 0,2 g di cloridrato di pararosanilina in 100 ml di acido cloridrico 3.4. (note 4 e 11).

3.6. *Acido fosforico 3 M.*

Diluire 205 ml di acido fosforico concentrato (H_3PO_4 p. sp. = 1,69 g/ml) a un litro con acqua distillata.

3.7. *Soluzione di pararosanilina 0,16 g/l.*

Mescolare 20 ml della soluzione di pararosanilina 3.5 con 25 ml di acido fosforico 3.6 in un pallone da 250 ml e portare a volume con acqua distillata.

La soluzione è stabile per alcuni mesi se conservata al buio.

3.8. *Soluzione di solfito di sodio 0,6 g/l.*

Sciogliere 0,40 di solfito di sodio Na_2SO_3 oppure 0,30 g di metabisolfito di sodio $Na_2S_2O_5$ in 500 ml di acqua distillata e bollita di recente.

La concentrazione della soluzione, che corrisponde a 320-400 µg di biossido di zolfo per ml, va determinata con titolazione iodometrica (nota 5).

3.9. *Soluzione di solfito di sodio 0,012 g/l.*

Immediatamente dopo la titolazione della soluzione di solfito 3.8, prelevarne accuratamente 2,0 ml e portare a 100 ml con la soluzione assorbente 3.1.

Questa soluzione è stabile per un giorno a temperatura ambiente e per 30 giorni se conservata a 5 °C.

4. APPARECCHIATURE.

4.1. *Filtro e relativo portafiltro:* come descritto nel punto 2 dell'appendice 1.

4.2. *Assorbitori a gorgogliamento* del tipo illustrati nella fig. 7.

L'efficienza di assorbimento varia con la geometria degli assorbitori, la dimensione delle bolle di aria e il loro tempo di contatto con la soluzione.

L'efficienza di assorbimento può essere determinata inserendo nel sistema di campionamento un secondo assorbitore in serie con il primo e facendo il rapporto tra la quantità di biossido di zolfo trovata nel primo assorbitore e la somma delle quantità trovate nei due assorbitori.

L'efficienza di assorbimento dei gorgogliatori deve essere superiore al 95%.

L'uso di miscele di biossido di zolfo ed aria per la preparazione della curva di taratura tiene conto anche dell'efficienza di assorbimento.

4.3. *Pompa aspirante* avente le caratteristiche generali descritte nell'Appendice 1, punto 5, che consenta di ottenere portate da 0,1 a 0,25 l/min.

4.4. *Misuratore volumetrico* avente le caratteristiche generali descritte nell'Appendice 1, punto 6, funzionante per portate di 0,1 l/min.

4.5. *Spettrofotometro* per misure di assorbenza alla lunghezza d'onda di 548 nm, fornito di celle aventi un cammino ottico di 10 mm.

5. PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE.

5.1. *Linea di prelevamento.*

La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni riportate nell'Appendice 1, come mostrato nella fig. 1, inserendo il filtro prima dell'ingresso dell'aria nell'assorbitore (nota 6).

5.2. *Campionamento.*

Trasferire 50 ml della soluzione di TCM (3.1) in un assorbitore e pesare quest'ultimo con una accuratezza di 0,1 g.

Inserirlo nel sistema di prelievo.

Durante il campionamento, proteggere la soluzione assorbente dalla luce solare diretta, coprendo opportunamente l'assorbitore, per es. con un foglio di alluminio.

Durante il campionamento mantenere l'assorbitore a 20 ± 5 °C.

La portata dell'aria deve essere compresa fra 0,1 e 0,25 l/min e mantenuta costante entro il ± 5%.

La quantità minima di aria aspirata deve essere di 150 litri.

Al termine del campionamento di 24 ore, pesare di nuovo l'assorbitore e correggere le eventuali perdite di peso aggiungendo acqua distillata fino a raggiungere il peso iniziale.

Prendere nota del volume di aria misurato dal contatore di gas e della temperatura e pressione atmosferica.

Se il campione deve essere conservato per più di 12 ore prima dell'analisi, esso deve essere mantenuto a 5 °C (nota 7).

6. DETERMINAZIONE.

6.1. *Analisi.*

Trasferire 10 ml della soluzione di campione in un matraccio tarato da 25 ml e contemporaneamente preparare un bianco introducendo 10 ml della soluzione di assorbimento 3.1 in un altro matraccio da 25 ml.

Aggiungere al bianco i reattivi come descritto più avanti e determinarne l'assorbanza a 548 nm rispetto all'acqua, impiegando celle da 10 mm.

Confrontare il valore dell'assorbanza del bianco con quello ottenuto per il bianco della curva di taratura; differenze tra i due valori superiori al 10% sono indizio di contaminazione dell'acqua, dei reagenti oppure della decomposizione di questi ultimi; in tal caso devono essere preparati di nuovo.

Aggiungere in ciascun matraccio 1 ml della soluzione di acido solfammico e lasciare reagire per 10 minuti in modo da distruggere l'eventuale ione nitrito presente.

Versare quindi nei matracci 2 ml della soluzione di formaldeide accuratamente misurati e 5 ml della soluzione di pararosanilina 3.7.

Portare a volume con acqua distillata e porre in termostato a 20 ± 1 °C.

Dopo 30-60 minuti, determinare l'assorbanza del campione e del bianco rispetto all'acqua.

Non lasciare la soluzione colorata nelle celle poichè si potrebbe depositare sulle pareti una pellicola di colorante (nota 8).

6.2. *Curva di taratura con miscele di biossido di zolfo e aria.*

Le miscele di biossido di zolfo e aria devono essere preparate con il metodo di permeazione (vedi appendice 11).

Per preparare la curva di taratura è necessario misurare almeno 4 differenti livelli di concentrazione di biossido di zolfo, compresi nell'intervallo di cui al punto 1, ed una concentrazione zero.

Il campionamento e l'analisi applicati a ciascuna miscela di taratura devono essere effettuati nelle stesse condizioni impiegate per il campione in esame, specialmente per quanto concerne il tempo di campionamento, la portata dell'aria ed il volume di soluzione assorbente.

Si riportano i valori di assorbanza in funzione della quantità di biossido di zolfo calcolata in base alla concentrazione di biossido di zolfo nella miscela di taratura ed il volume di aria campionato.

Determinare il fattore di taratura f (reciproco della pendenza della retta).

Tale fattore di taratura può essere impiegato per il calcolo dei risultati (nota 9).

6.3. *Curva di taratura con solfito di sodio.*

Trasferire volumi accuratamente misurati (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml) della soluzione di solfito di sodio 3.9 in una serie di palloncini tarati da 25 ml e diluire a circa 10 ml con la soluzione assorbente 3.1.

Procedere quindi come descritto nel punto 6.1.

Riportare in un grafico i valori delle assorbanze (ordinate) in funzione dei corrispondenti quantitativi di biossido di zolfo, in µg, contenuti nella serie di campioni a titolo noto.

Nell'intervallo di concentrazione tra 0 e 40 µg di biossido di zolfo in 25 ml di soluzione finale si deve ottenere una relazione lineare e l'intercetta della retta di taratura sull'asse delle ordinate non deve differire più di 0,02 unità di assorbanza dal valore del bianco.

Determinare la pendenza della retta e calcolare il suo reciproco f'.

7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI.

7.1. *Calcolo.*

In base a quanto riportato nel punto 6.2, calcolare la concentrazione in massa del biossido di zolfo come segue:

$$C_{SO_2} = \frac{f \cdot (a_s - a_b)}{V}$$

dove:

C_{SO_2} = concentrazione in massa del biossido di zolfo in µg/m³;
f = fattore di taratura, in µg, ottenuto nella taratura con miscele di gas;
a_s = assorbanza della soluzione del campione;
a_b = assorbanza del bianco;
V = volume di aria campionato a 25 °C e a 1013 millibar, in m³.

Se si calcola la concentrazione di biossido di zolfo con la curva di taratura 6.3, si deve usare la seguente espressione:

$$C_{SO_2} = \frac{f' (a_s - a_b)}{V} \cdot 5$$

dove:

C_{SO_2} = concentrazione in massa del biossido di zolfo in µg/m³;
f' = fattore di taratura, in µg, ottenuto nella taratura con soluzioni di solfito (vedi punto 6.3);
a_s = assorbanza della soluzione del campione;
a_b = assorbanza del bianco;
V = volume di aria campionato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m³.

f' puo essere utilizzato per controlli di routine del metodo e deve differire meno del 10% dal fattore di taratura ottenuto con l'impiego di miscele di gas.

7.2. *Limite di rivelabilità.*

Il limite di rivelabilità del biossido di zolfo in 10 ml di soluzione di TCM è compreso tra 0,2 e 1,0 µg (in base al doppio della deviazione standard).

Nelle condizioni migliori, ciò corrisponde a concentrazioni di biossido di zolfo nell'aria di 3 µg/m³ in campioni di aria di 300 litri (campionamento di 24 ore a 0,2 l/min).

7.3. *Precisione.*

La deviazione standard del procedimento descritto è di circa 5 µg/m³ per concentrazioni di biossido di zolfo fino a circa 400 µg/m³.

Nota 1

Se si prevedono concentrazioni superiori a quella del limite superiore del campo di applicazione, si può campionare un volume di aria inferiore a quello indicato nel punto 5.2 riducendo opportunamente la portata di campionamento.

In tal caso occorre accertare sperimentalmente che l'efficienza di assorbimento rimanga inalterata.

Nota 2

La quantità di EDTA aggiunta elimina le possibili interferenze dei metalli pesanti fino a 60 µg di Fe (III), 10 µg di Mn (II), 10 µg di Cr (III), 10 µg di Cu (II) e 22 µg di V (V) in 10 ml di soluzione di assorbimento.

Nota 3

La soluzione è estremamente tossica e va trattata come tale; se viene a contatto con la pelle, lavare immediatamente con acqua.

Nella nota 10 è riportato un metodo per recuperare il mercurio delle soluzioni da scartare.

Nota 4

È necessario controllare le proprietà del cloridrato di pararosanilina usato nella preparazione della soluzione secondo quanto descritto nella nota 11.

I reagenti che non corrispondono a quei requisiti devono essere purificati per estrazione (vedi nota 11) o scartati.

Nota 5

In una beuta da 500 ml trasferire 25 ml della soluzione concentrata di solfito 3.8, 50 ml di soluzione di iodio 0,01 N e titolare l'eccesso di iodio con una soluzione di tiosolfato 0,01 N in presenza di salda d'amido.

Eseguire una prova in bianco con acqua distillata.

La concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8, in µg/ml, viene calcolata con la seguente formula:

$$C_{SO_2} = \frac{(V_1 - V_2)\ N\ 32\ 10^3}{25}$$

dove:

C_{SO_2} è concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8 espressa in µg/ml;

V_1 è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per la prova in bianco, in ml;

V_2 è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per 25 ml di soluzione 3.8, in ml;

N è la normalità della soluzione di tiosolfato.

Nota 6

Se si ha motivo di ritenere che l'aria contenga solfuro di idrogeno, tra il filtro e l'assorbitore dovrà essere inserito un tubo di assorbimento riempito con lana di quarzo impregnata di una soluzione contenente lo 0,5% di solfato di argento e il 2,5% di solfato acido di potassio.

L'impregnazione si ottiene facendo passare due volte la soluzione attraverso il tubo ed essiccando quindi il tubo per riscaldamento in corrente di azoto.

Nota 7

Se nella soluzione del campione si nota un precipitato, esso è probabilmente dovuto ad una reazione tra Hg(II) e un composto solforato ridotto.

Prima dell'analisi, eliminare il precipitato per filtrazione o centrifugazione.

Nota 3

Intervalli di tempo fissi (per es. un minuto) fra le aggiunte dei vari reagenti, assicurano una migliore riproducibilità nello sviluppo del colore.

Usando acido solfammico con il procedimento descritto, possono essere tollerati fino a 50 µg di biossido di azoto in 10 ml di soluzione di campione.

Poiché la concentrazione della formaldeide è un parametro che influenza in modo critico l'assorbanza, l'aggiunta di 2 ml deve essere accuratamente misurata.

Le soluzioni la cui assorbanza superi quella della concentrazione più elevata impiegata per la preparazione della curva di taratura, possono essere diluite fino a sei volte con il bianco, in modo tale da poter ottenere una lettura in scala. Tale lettura, tuttavia, ha soltanto valore indicativo del reale valore dell'assorbanza, entro il ± 10 %.

Nota 9

Per quanto riguarda il campionamento descritto al punto 5.2, si raccomanda di campionare circa 0,5-3 µg di SO^2 per ml di soluzione assorbente ogni qualvolta ciò sia possibile, allo scopo di eseguire la determinazione fotometrica nelle migliori condizioni.

Nota 10

ELIMINAZIONE DEL MERCURIO
DALLE SOLUZIONI RESIDUE DA SMALTIRE

Nella presente nota è descritto un metodo per eliminare il mercurio dalle soluzioni residue che si ottengono impiegando la soluzione assorbente (3.1.).

1. *Reagenti.*

1.1. Soluzione di idrossido di sodio contenente all'incirca 400 g/l di NaOH.

1.2. Acqua ossigenata (H_2O_2) al 30% circa (prodotto tecnico).

1.3. Solfuro di sodio ($Na_2S \cdot 9H_2O$) (prodotto tecnico).

2. *Modo di operare.*

In un contenitore di polietilene, del volume di 50 litri circa, raccogliere le soluzioni residue il cui contenuto in mercurio è troppo elevato perché possano essere eliminate attraverso le fognature.

Quando il volume raccolto ha raggiunto approssimativamente i 40 litri, aggiungere, nell'ordine, agitando per insufflazione d'aria, un volume di soluzione di idrossido di sodio (1.1.) sufficiente alla neutralizzazione, seguito da altri 400 ml.

Aggiungere 100 g di solfuro di sodio (1.3.) e, dopo dieci minuti, 400 ml di soluzione di acqua ossigenata (1.2.).

Lasciare riposare per 24 ore la miscela, poi aspirare e separare il liquido.

Trasferire il residuo in un altro contenitore.

Nota 11

PROPRIETÀ E PURIFICAZIONE
DEL CLORIDRATO DI PARAROSANILINA

1. *Verifica della purezza del reagente.*

Prelevare 1 ml della soluzione 3.5 di PRA e diluire a 100 ml con acqua distillata.

Porre 5 ml della soluzione in un pallone tarato da 50 ml ed aggiungere 5 ml di soluzione tampone acetato di sodio-acido acetico 0,1 M.

Portare a volume con acqua e mescolare.

Dopo un'ora, misurare l'assorbanza della soluzione allo spettrofotometro, a 540 nm, in una cella di 10 mm.

Calcolare la concentrazione di pararosanilina (PRA) con la seguente formula:

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{assorbanza} \times K}{100 \text{ mg}}$$

dove:

K = 21300

Se la purezza della pararosanilina è inferiore al 95%, il reagente deve essere purificato secondo il procedimento indicato al punto 2.

2. *Purificazione.*

In un imbuto separatore da 250 ml, equilibrare 100 ml di 1-butanolo e 100 ml di acido cloridrico 1 M.

Pesare 0,1 g di cloridrato di pararosanilina (PRA) in un beaker. Aggiungere 50 ml dell'acido equilibrato e lasciar riposare per alcuni minuti.

Introdurre 50 ml dell'1-butanolo equilibrato in un imbuto separatore da 125 ml.

Trasferire nell'imbuto la soluzione acida contenente il colorante ed estrarre.

L'impurezza violetta passerà nella fase organica. Trasferire la fase inferiore (acquosa) in un altro imbuto separatore ed aggiungere porzioni da 20 ml di 1-butanolo.

Ciò è sufficiente di solito a eliminare quasi tutta l'impurezza violetta che contribuisce a colorare il bianco.

Se dopo 5 estrazioni l'impurezza violetta è ancora presente nella fase 1-butanolo, questa partita di colorante deve essere scartata.

Dopo quest'ultima estrazione, filtrare la fase acquosa attraverso un batuffolo di cotone in un matraccio tarato da 50 ml e portare a volume con acido cloridrico 1M.

Questa soluzione di reagente deve avere una colorazione rossa tendente al giallo.

Alcune partite di 1-butanolo contengono ossidanti che provocano una «richiesta» di biossido di zolfo.

Controllare agitando 20 ml di 1-butanolo con 5 ml di ioduro di potassio al 15%.

Se nella fase alcolica compare una colorazione gialla, distillare l'1-butanolo su ossido di argento.

Appendice 4

DETERMINAZIONE DEL BIOSSIDO DI AZOTO

1. PRINCIPIO DEL METODO.

Il metodo è basato sulla chemiluminescenza (emissione di luce) in seguito alla reazione in fase gassosa tra ossido di azoto e ozono.

Le reazioni sono le seguenti:

$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$

$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$

Il biossido di azoto eccitato emette una radiazione nel vicino infrarosso (intorno a 1200 nm). In presenza di un eccesso di ozono, l'intensità della radiazione è proporzionale alla concentrazione dell'ossido di azoto.

La radiazione emessa viene filtrata da un filtro ottico selettivo e convertita in segnale elettrico da un tubo fotomoltiplicatore.

La misura del biossido di azoto viene ottenuta come differenza fra la misura degli ossidi di azoto totali, cioè l'ossido di azoto contenuto nel campione di aria più quello proveniente dalla riduzione del biossido di azoto (NO_x), e quella del solo ossido di azoto (NO).

Per la misura dell'ossido di azoto, il campione di aria viene inviato direttamente in una camera di reazione dove viene miscelato con ozono in eccesso.

Per la misura degli ossidi di azoto totali, l'aria viene fatta passare attraverso un convertitore posto prima della camera di reazione che trasforma il biossido di azoto (NO_2) in monossido di azoto (NO).

2. Interferenze.

Possono interferire nella determinazione degli ossidi di azoto totali i composti azotati, differenti dal biossido di azoto, che vengono trasformati dal convertitore in ossido di azoto in parte o completamente, in funzione del tipo di convertitore e della sua temperatura; i composti azotati che più comunemente possono interferire sono: ammoniaca, ammine, acido nitrico, alcuni nitriti organici e inorganici, il periossiacetilnitrato (PAN).

3. Analizzatore.

L'analizzatore deve avere le caratteristiche strumentali riportate nell'appendice 10.

L'analizzatore può essere del tipo a due vie o del tipo ciclico.

Negli analizzatori del primo tipo il flusso di aria viene diviso in due parti; una di queste passa direttamente in una camera di reazione, l'altra attraversa invece prima il convertitore; questo tipo di analizzatore pertanto ha due camere di reazione, una per la misura dell'ossido NO ed una per la misura degli ossidi NO_x.

La radiazione emessa da ciascuna delle due camere di reazione può essere misurata alternativamente da un solo rivelatore oppure contemporaneamente da due rivelatori.

Negli analizzatori del tipo ciclico il flusso di aria passa alternativamente attraverso il convertitore o entra direttamente nella camera di reazione; vi è pertanto una sola camera di reazione ed un solo rivelatore e la misura di NO e di NO_x viene effettuata in due tempi successivi.

Le parti essenziali dell'analizzatore sono le seguenti:

linea di campionamento;
filtro per le particelle;
regolatore di portata;
convertitore;
generatore di ozono;
camera di reazione;
rivelatore (filtro ottico e tubo fotomoltiplicatore);
pompa per l'aspirazione dell'aria.

3.1. *Linea di campionamento* (nota 1).

All'inizio della linea di campionamento deve essere collocato un piccolo imbuto rivolto verso il basso.

L'imbuto e il materiale dei tubi che costituiscono la linea di campionamento devono essere di materiale inerte, possibilmente in politetrafluoroetilene (PTFE).

La linea di campionamento deve essere la più corta possibile e può essere moderatamente riscaldata per evitare condensazioni.

3.2. *Filtro per le particelle.*

Il filtro deve essere in grado di trattenere tutte le particelle che possano alterare la funzionalità dell'analizzatore e deve essere costituito da un materiale inerte.

Sono materiali adatti, per esempio, il PTFE e l'acciaio inossidabile.

Il filtro deve essere sostituito o pulito periodicamente in funzione del grado di polverosità della zona di campionamento.

3.3. *Regolatore di portata.*

Deve essere in grado di assicurare che la portata dell'aria durante il campionamento sia mantenuta costante entro il $\pm$ 2%.

3.4. *Convertitore.*

Il convertitore deve essere in grado di trasformare il biossido di azoto in ossido di azoto con una efficienza non inferiore al 95% (vedi successivi punti 4 e 5) ad una temperatura non superiore a 400°C.

Il convertitore utilizza come catalizzatore acciaio inossidabile, rame, molibdeno, tungsteno o carbonio spettroscopico, e deve essere mantenuto a temperatura costante.

3.5. *Generatore di ozono.*

L'ozono viene prodotto da aria o da ossigeno per irraggiamento UV o per scarica elettrica.

Può essere utilizzata anche l'aria ambiente se convenientemente seccata e filtrata.

Si raccomanda che il flusso di aria o di ossigeno nel generatore venga mantenuto costante.

La concentrazione dell'ozono prodotto deve essere maggiore della concentrazione più elevata degli ossidi di azoto da determinare.

3.6. *Camera di reazione.*

La camera di reazione deve essere costituita da materiale inerte e può essere riscaldata leggermente per evitare condensazioni.

La reazione in genere è condotta a pressione ridotta per aumentare la sensibilità.

3.7. *Rivelatore.*

È costituito da un filtro ottico e da un tubo fotomoltiplicatore. Il filtro ottico deve trattenere tutte le radiazioni con lunghezza d'onda inferiore a 600 nm per evitare le interferenze causate dalla reazione di chemiluminescenza dell'ozono con gli idrocarburi instauri.

3.8. *Filtro per l'eccesso di ozono.*

All'uscita della camera di reazione deve essere collocato un filtro di carbone attivo allo scopo di trattenere l'eccesso di ozono per proteggere la pompa di aspirazione dell'aria e l'ambiente.

3.9. *Pompa per l'aria.*

La pompa dell'aria deve essere collocata alla fine del circuito pneumatico e deve essere in grado di funzionare alle condizioni di pressione richieste per la camera di reazione.

4. Apparecchiatura per il controllo della efficienza del convertitore.

4.1. *Sorgente di ossido di azoto.*

Può essere costituita da una bombola di gas compresso contenente ossido di azoto NO in azoto.

Se la concentrazione di NO nella bombola è superiore a 1 ppm, è necessario diluire il gas con aria, in modo che la concentrazione finale risulti pari a circa 1 ppm (vedere appendice 11); la concentrazione effettiva non deve essere necessariamente nota, purché essa rimanga costante durante il controllo dell'efficienza del convertitore.

4.2. *Sorgente di ossigeno.*

Può essere costituita da una bombola per gas compressi contenente ossigeno o aria.

4.3. *Generatore di ozono.*

Deve essere in grado di produrre quantità variabili di ozono in una corrente di aria o di ossigeno, è costituito da una lampada UV la cui intensità di irraggiamento è regolata da una finestra con dimensioni variabili.

5. Misura dell'efficienza del convertitore.

La misura dell'efficienza del convertitore è basata sul principio che la risposta dell'analizzatore per gli ossidi di azoto totali ($NO + NO_2$) non cambia quando vengono eseguite determinazioni di miscele contenenti rapporti variabili di ossido e di biossido di azoto, purché la somma delle loro concentrazioni venga mantenuta costante.

Durante la misura è necessario assicurarsi che la portata complessiva del gas prova sia maggiore della portata del gas attraverso l'analizzatore, in modo da poterne scaricare una parte.

La concentrazione di biossido di azoto nel gas di prova deve essere compresa tra il 10 e il 90% della concentrazione degli ossidi di azoto totali.

In ognuno dei passaggi indicati di seguito deve essere annotata la risposta dell'analizzatore per il biossido di azoto e per gli ossidi di azoto totali:

a) calibrare l'analizzatore come descritto nel successivo punto 7.1;

b) tenendo spenta la lampada del generatore di ozono (4.3), annotare le risposte in concentrazione (ppm) degli ossidi di azoto totali R e dell'ossido di azoto P_1.

Se il gas di prova contiene impurezze di NO_2 i due segnali saranno leggermente diversi;

c) accendere la lampada UV (4.3). Si forma così ozono che reagisce con l'ossido di azoto prima che il gas entri nell'analizzatore. Annotare le risposte in concentrazione degli ossidi totali R_2 e dell'ossido di azoto P_2;

d) variare la finestra della lampada UV (4.3) e annotare le risposte in concentrazione degli ossidi totali di azoto (R_3, R_4, ecc.) e dell'ossido di azoto (P_3, P_4, ecc.);

e) determinare l'efficienza del convertitorre, espressa in percento, mediante la fomula:

$$E = \frac{(R_n - P_n) - (R_1 - P_1)}{P_1 - P_n} \times 100$$

dove E è l'efficienza del convertitore e R_n e P_n sono rispettivamente le risposte in ppm dell'analizzatore per gli ossidi totali e l'ossido di azoto per ciascuna posizione della lampada UV. Se E è inferiore a 95%, sostituire o rigenerare il convertitore.

6. Taratura dell'analizzatore.

Devono essere costruite due curve di taratura, una per NO ed una per NO_x, che riportino in ascisse le concentrazioni in ppm e in ordinate i corrispondenti segnali di risposta.

Ogni curva deve essere costruita con almeno 7 punti, approssimativamente equidistanti e distribuiti in modo da ricoprire un campo pari a $90 \pm 5\%$ del campo nominale di misura.

Per costruire le curve di taratura devono essere impiegate atmosfere campione a concentrazione nota preparate secondo le modalità riportate nell'appendice 11.

7. Procedimento.

7.1. *Controllo dello zero e della taratura.*

Per il controllo e la regolazione dello zero, inviare allo analizzatore aria pura e agire sugli appositi regolatori, uno per NO ed uno per NO_x, fino ad ottenere i segnali di zero.

Per il controllo e la regolazione della taratura si invia nell'analizzatore una atmosfera campione contenente una concentrazione nota di NO e di NO_2 (in ppm) e si regolano i segnali di risposta di NO e NO_x in modo che essi siano uguali e quelli attesi; regolare alternativamente i segnali di zero e di taratura sia per NO che per NO_x fino a che non si ottengano i risultati voluti.

Il controllo dello zero e della taratura deve essere eseguito periodicamente.

7.2. *Determinazione.*

Le misure devono essere eseguite secondo le istruzioni del manuale operativo.

Collegare l'analizzatore con un idoneo sistema di registrazione e iniziare la misura.

Integrare i segnali di risposta per un periodo di 1 ora.

7.3. *Espressione dei risultati.*

Le risposte dell'analizzatore vengono convertite in valori di concentrazione (ppm) utilizzando la curva di taratura appropriata a quindi espressi in $\mu g/m^3$ a 25°C e 1013 millibar (vedere appendice 10, punto 5.2.).

Nota 1

L'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento deve essere situata ad una distanza di almeno 0,5 m dagli edifici per evitare l'effetto di schermo.

Il tempo di transito dei campioni di volume di gas nella linea di campionamento non deve superare i 10 secondi.

L'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento deve essere protetta dalla pioggia e dagli insetti. Se si utilizza un prefiltro, la sua scelta e manutenzione (pulizia regolare) deve essere fatta in modo da influire il meno possibile sulla concentrazione di biossido di azoto.

La linea di campionamento deve essere pulita regolarmente, tenendo conto delle condizioni locali.

Gli scarichi di gas dello strumento e gli scarichi provenienti dal sistema di calibratura non devono influire sul campionamento.

Gli impianti annessi (dispositivo di climatizzazione e dispositivo di trasmissione dei dati) non devono influire sul campionamento all'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento.

Tutte le necessarie precauzioni devono essere prese affinché le variazioni di temperatura non determinino una percentuale di errori troppo notevole nella misurazione.

La linea di campionamento deve essere a tenuta d'aria e la portata va controllata regolarmente.

Appendice 12

Determinazione dell'indice di fumo nero

Per convenzione con il termine «fumo nero» si intende il materiale particellare sospeso nell'aria, caratterizzato dalla capacità di assorbire la luce, misurato per riflettometria dopo essere stato raccolto su un filtro.

L'indice di fumo nero viene espresso in µg di fumo nero equivalente (f.n.e.) per metro cubo di aria.

Questo indice non deve essere considerato corrispondente alla concentrazione di materiale particellare sospeso nell'aria perché la corrispondenza tra l'indice di fumo nero e la massa delle particelle per metro cubo varia da luogo a luogo e nel tempo.

1. Principio del metodo.

Si filtra un volume noto di aria attraverso un filtro di carta e si misura la riflettanza della macchia formatasi.

Dall'indice di annerimento della macchia (100- R, dove R è la riflettanza in %) si determina la massa convenzionale di fumo nero per unità di superficie per mezzo di una curva stabilita nel 1964 da un gruppo di lavoro dell'OCSE.

2. Apparecchiatura.

I componenti essenziali della linea di prelievo sono i seguenti:

presa d'aria;
filtro e portafiltro;
pompa e regolatore di portata;
misuratore di volume.

La corretta successione dei componenti la linea di prelievo è indicata nella fig. 8.

2.1. *Presa d'aria.*

La presa d'aria è costituita da un imbuto conico di diametro da 30 a 50 mm realizzato con un adatto materiale, come il polipropilene, il polietilene o il politetrafluoroetilene.

L'imbuto deve essere orientato verticalmente con l'apertura rivolta verso il basso, ad una altezza dal suolo compresa tra 2,5 e 5 metri.

2.2. *Tubi di collegamento.*

Il diametro interno deve essere di 8 ± 1 mm, la lunghezza deve essere quella minima necessaria e comunque inferiore a 6 metri; i gomiti devono avere un raggio di curvatura superiore a 50 mm.

I tubi devono essere costituiti dagli stessi materiali indicati al punto 2.1.

2.3. *Portafiltro.*

Il portafiltro deve essere costruito con un materiale inerte non soggetto all'accumulo di cariche elettrostatiche.

La superficie dell'apertura circolare deve essere di 5 cm^2 ± 5%.

2.4. *Filtro.*

Il filtro deve essere di carta Whatman n. 1; esso deve avere una riflettanza uniforme su tutta la superficie.

La caduta di pressione attraverso il filtro, nelle condizioni di campionamento descritte nel presente metodo, non deve superare 500 Pa (50 mm di colonna di acqua).

Il campione deve essere raccolto sul lato liscio del filtro.

2.5. *Pompa.*

Pompa avente le caratteristiche descritte nell'appendice 1, che permetta una portata di 2 m^3/giorno nelle condizioni di esercizio.

Il regolatore di portata deve assicurare una costanza entro ± 10%.

2.6. *Misuratore volumetrico.*

Il misuratore volumetrico deve avere le caratteristiche riportate nel punto 6 dell'appendice 1.

In alternativa il volume di aria campionato può essere determinato registrando il tempo trascorso, se si dispone di un adatto regolatore che assicuri una portata costante entro ± 4%.

Il volume di aria campionato deve essere di 2 m^3/giorno ± 10%.

2.7. *Riflettometro.*

Il riflettometro è costituito da una fotocella a strato di sbarramento, una sorgente di luce bianca e un galvanometro con scala lineare da 0 a 100.

Il riflettometro EEL tipo 43 è il più adatto in quanto è stato lo strumento usato per ricavare la curva della OCSE (vedi punto 1).

Il riflettometro della EEL tipo 43 deve dare la curva riportata nella fig. 9 quando venga tarato utilizzando i primi 11 punti della scala a 24 punti Kodak.

Possono essere usati altri riflettometri, purché la loro risposta alla scala Kodak sia compresa entro 1 unità dell'indice di annerimento misurato.

3. PROCEDIMENTO.

3.1. *Montare la linea di prelevamento come indicato nel punto 1.*

Inserire il filtro di carta nel portafiltro e iniziare il prelievo con una portata di 2 m^3/giorno; al termine del campionamento, che deve avere una durata di 24 ore, prendere nota del volume di aria campionato (nota 1).

3.2. *Taratura del riflettometro EEL tipo 43.*

Controllare lo zero meccanico del galvanometro e, se necessario, regolarlo.

Accendere lo strumento e lasciarlo scaldare per 5 minuti.

Collocare la maschera sulla sezione bianca della piastra di taratura di corredo dello strumento ed inserire la testa di misura nella maschera; regolare il galvanometro a 100 ricorrendo al regolatore di sensibilità.

Far scorrere la maschera e la testa di misura sulla parte grigia della piastra di taratura. L'ago del galvanometro deve indicare lo stesso valore riportato sulla piastra ± 1/2 divisione.

La taratura deve essere effettuata ogni volta che si adopera lo strumento (nota 2).

3.3. *Misuratore della riflettanza delle macchie di fumo.*

Tarare il riflettometro come descritto nel punto 3.2.

Collocare un filtro di carta Whatman n. 1 con la parte liscia rivolta verso l'alto sulla sezione bianca della piastra di taratura.

Porre la maschera sopra il filtro ed inserire la testa del riflettometro; si osserva che l'ago del galvanometro indica una riflettanza superiore a 100 (il galvanometro va fuori scala) rispetto a quella osservata con la sola piastra bianca durante la taratura.

Regolare di nuovo il galvanometro a 100.

Sostituire il filtro di carta pulito con uno esposto, collocare la maschera al centro della macchia, inserire la testa di misura e prendere nota della lettura del galvanometro (che ovviamente deve essere inferiore a 100).

Il regolatore di sensibilità del galvanometro non deve essere modificato durante la misura delle macchie.

Quando si esegue la misura di più macchie, occorre controllare ad intervalli frequenti, per es. ogni 5-10 letture, la regolazione dello strumento a 100 utilizzando un filtro di carta pulito.

3.4. *Determinazione della massa convenzionale di fumo nero.*

Dalla misura della riflettanza della macchia determinare la massa convenzionale di fumo nero per unità di superficie del filtro in base alla curva dell'OCSE (riportata in forma di tabella nella fig. 10).

In alternativa la massa di fumo nero per unità di superficie può essere calcolata con la seguente espressione:

$$S = 6.0240365\,(10^2) - 2.1894125\,(10^1)\,R + 3.2603453\,(10^{-1})\,R^2 - 2.3214402\,(10^{-3})\,R^3 + 6.4810413\,(10^{-6})\,R^4$$

dove S è la massa convenzionale di fumo nero per unità di superficie in μg/m^3 ed R è la riflettanza della macchia in %.

4. ESPRESSIONE DEI RISULTATI.

4.1. *Calcolo.*

La massa di fumo nero per unità di superficie S viene convertita in indice di fumo nero C, espresso in μg di f.n.e./m^3, con la seguente espressione:

$$C = \frac{S \times A}{V}$$

dove:

A = superficie della macchia del filtro in cm^2 (nominalmente 5 cm^2);

V = volume di aria campionato riportato alle condizioni di riferimento, in m^3 (nominalmente 2 m^3).

I risultati devono essere arrotondati al μg di f.n.e./m^3.

4.2. *Limite di rivelabilità e intervallo di misura.*

Sono da considerare valide soltanto misure di riflettanza comprese fra 35 e 95%.

Il campo di misura va quindi da 6 a 370 μg di f.n.e./m^3.

Nel caso che le misure di riflettanza non siano comprese nel campo di accettabilità, non è consentito modificare il volume di aria campionato in modo da far rientrare le letture in scala.

In tal caso i risultati devono essere espressi nel modo seguente:

f.n.e. $<$ 6 μg/m^3 oppure f.n.e. $>$ 370 μg/m^3.

4.3. *Riproducibilità.*

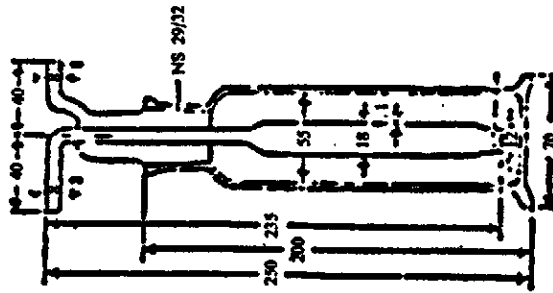
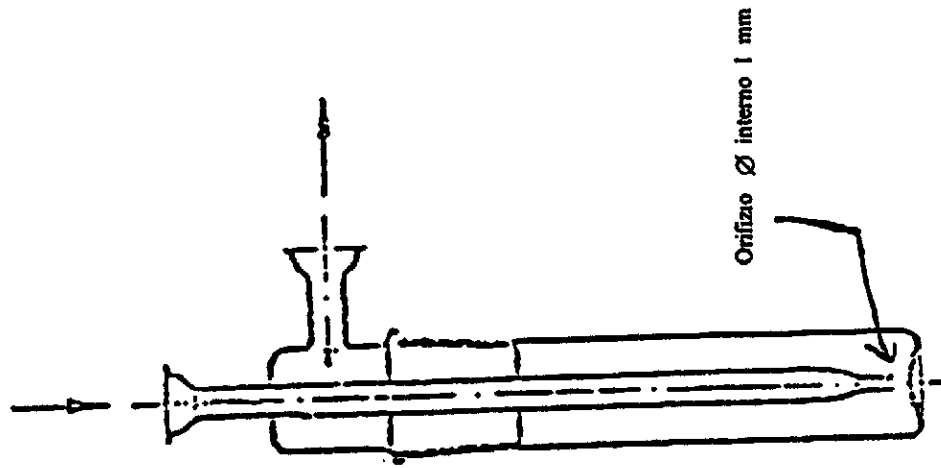
La riproducibilità del presente metodo è pari a 5 μg di f.n.e./m^3 nell'intervallo di concentrazione tra 6 e 140 μg di f.n.e./m^3.

Nota 1.

Nel caso che in alternativa all'impiego di un misuratore di volume venga impiegato un regolatore che assicuri una portata costante entro ± 4%, il volume di aria campionato si ottiene moltiplicando la portata di campionamento in m^3/ora per il tempo di campionamento espresso in ore.

Nota 2.

È importante che il procedimento di taratura venga effettuato nel modo descritto; l'impiego di procedimenti diversi provocherebbe degli errori.

Fig 7 — *Modelli di assorbitori* per la determinazione del biossido di zolfo (appendice 3, punto 4 2)

Bottiglia di Muenke

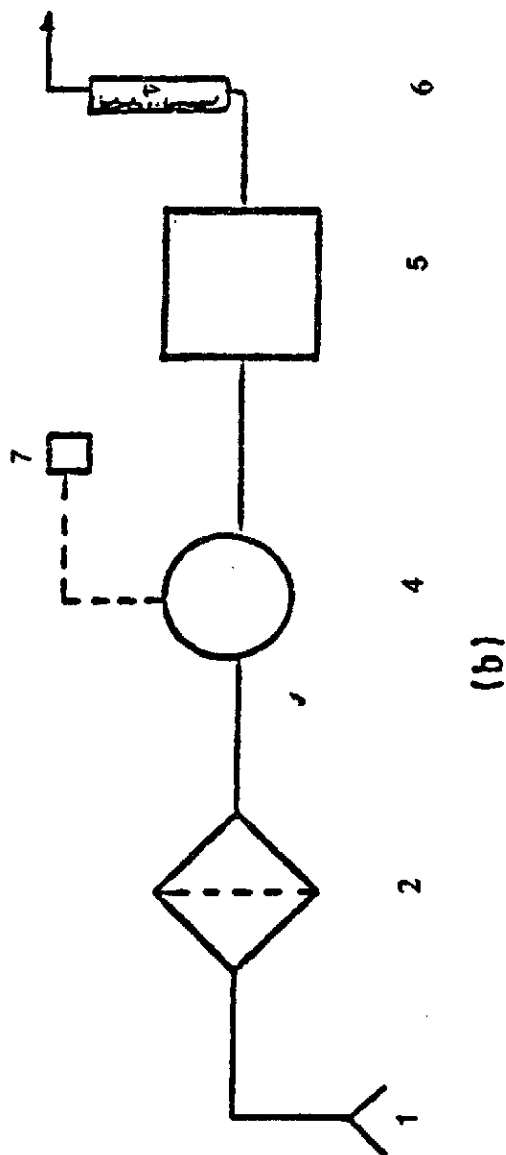
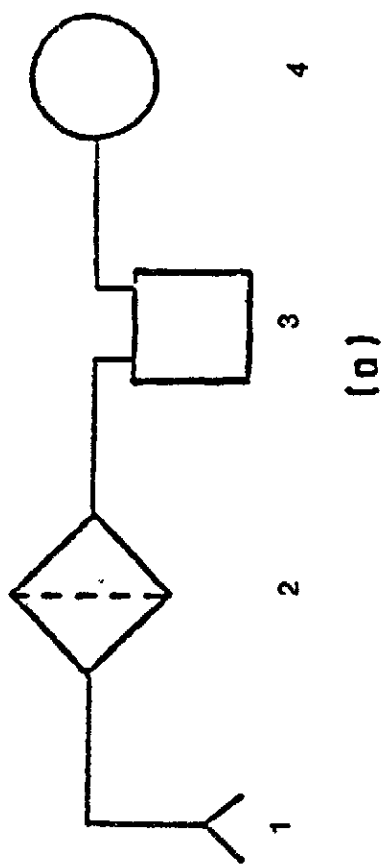



Fig 8 — *Linea di campionamento* (appendice 12 punto 2)

Fig. 9. — *Risposta del riflettometro* (appendice 12, punto 2.7)

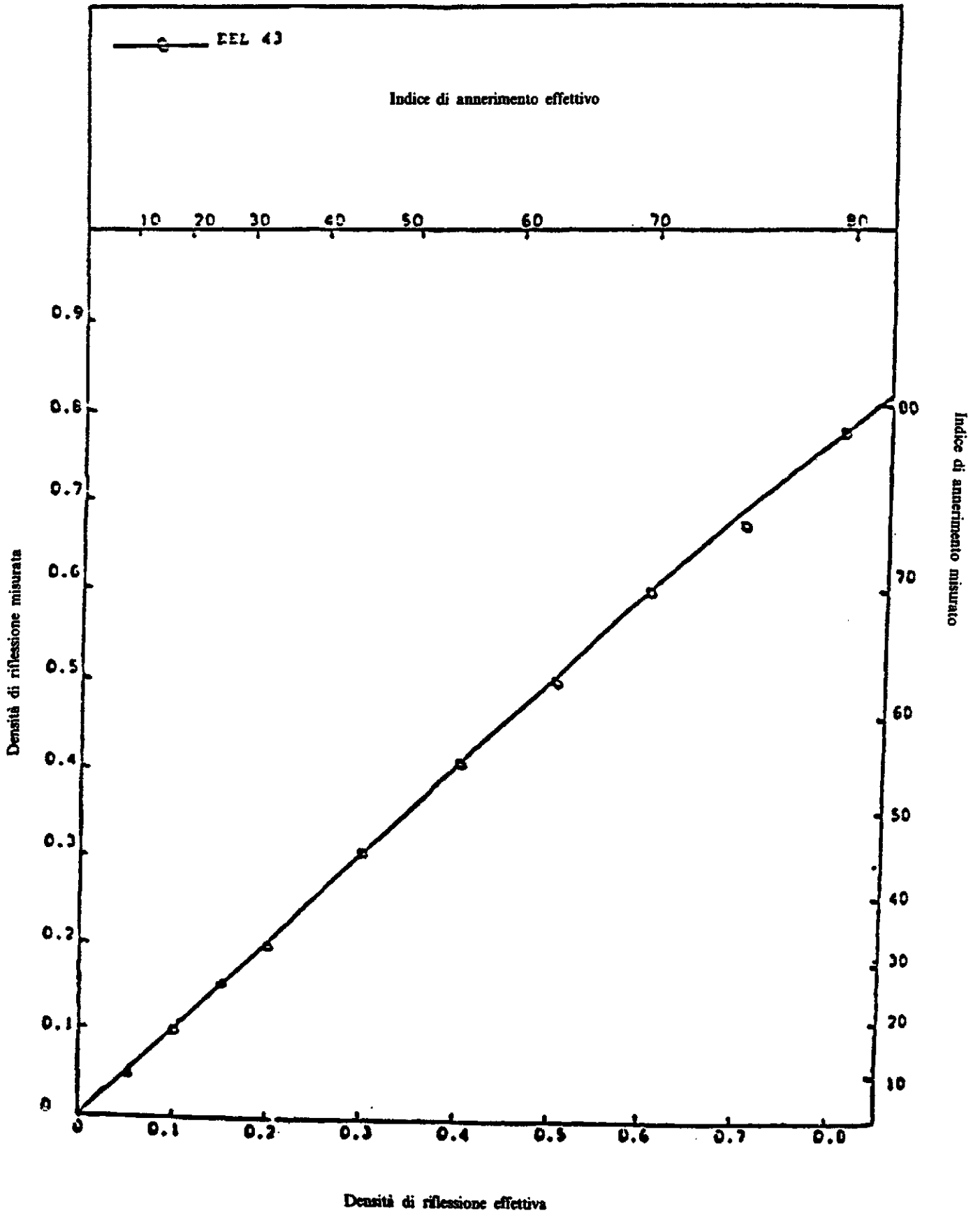



Fig. 10. — *Concentrazione superficiale di fumo nero* (appendice 12, punto 3.4)

Riflettanza %	S, μg cm⁺²	Riflettanza %	S, μg cm⁺²	Riflettanza %	S, μg cm⁺²
95	2.46	75	20.00	55	57.56
94.5	2.75	74.5	20.61	54.5	58.96
94	3.05	74	21.24	54	60.40
93.5	3.35	73.5	21.69	53.5	61.87
93	3.67	73	22.54	53	63.38
92.5	3.99	72.5	23.21	52.5	64.91
92	4.32	72	23.89	52	66.48
91.5	4.66	71.5	24.58	51.5	68.08
91	5.00	71	25.29	51	69.72
90.5	5.35	70.5	26.01	50.5	71.40
90	5.70	70	26.74	50	73.11
89.5	6.07	69.5	27.49	49.5	74.86
89	6.44	69	28.25	49	76.65
88.5	6.82	68.5	29.03	48.5	78.47
88	7.20	68	29.83	48	80.34
87.5	7.59	67.5	30.64	47.5	82.25
87	7.99	67	31.46	47	84.20
86.5	8.40	66.5	32.31	46.5	86.19
86	8.81	66	33.17	46	88.22
85.5	9.23	65.5	34.05	45.5	90.30
85	9.66	65	34,95	45	92.42
84.5	10.10	64.5	35.86	44.5	94.59
84	10.54	64	36.80	44	96.81
83.5	10.99	63.5	37.76	43.5	99.07
83	11.45	63	38.73	43	101.38
82.5	11.92	62.5	39.73	42.5	103.74
82	12.40	62	40.75	42	106.15
81.5	12.88	61.5	41.79	41.5	108.61
81	13.37	61	42.85	41	111.13
80.5	13.87	60.5	43.93	40.5	113.69
80	14.38	60	45.04	40	116.31
79.5	14.90	59.5	46.18	39.5	118.98
79	15.43	59	47.33	39	121.69
78.5	15.96	58.5	48.52	38.5	124.66
78	16.51	58	49.73	38	127.68
77.5	17.06	57.5	50.96	37.5	130.80
77	17.63	57	52.22	37	134.12
76.5	18.20	56.5	53.51	36.5	137.58
76	18.79	56	54.83	36	141.19
75.5	19.39	55.5	56.18	35.5	144.93
75	20.00	55	57.56	35	148.82

ALLEGATO IV

MODIFICHE ED INTEGRAZIONI AI METODI DI PRELIEVO E DI ANALISI DEGLI INQUINANTI DELL'ARIA RIPORTATI NELLE APPENDICI 2 E 5 DEL DECRETO DEL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI 28 MARZO 1983.

A. DETERMINAZIONE DEL PIOMBO

1. FILTRO.

Il filtro deve avere un'efficacia di raccolta non inferiore al 99% per tutte le particelle di diametro aerodinamico medio di 0,3 μm alla velocità nominale usata nel campionamento.

2. EFFICIENZA DEL CAMPIONATORE.

L'efficienza del campionatore è determinata dal rapporto tra la concentrazione in massa di particelle nell'aria raccolta dal filtro e la concentrazione nell'atmosfera. L'efficienza di un campionatore non dev'essere inferiore ai valori indicati nella seguente tabella e deve essere indipendente dalla direzione del vento.

Efficienze minime accettabili (%) per un campionatore

Vel. del vento	Dimensioni delle particelle (diametro aerodinamico)	
	5 μm	10 μm
2 ms — 1	95	65
4 ms — 1	95	60
6 ms — 1	85	40

3. FLUSSO D'ASPIRAZIONE DEL CAMPIONAMENTO.

Il flusso d'aspirazione del campionamento dev'essere mantenuto costante per tutto il periodo di campionamento entro i limiti di 5% del valore nominale.

4. UBICAZIONE.

Le stazioni di campionamento (o campionatori) *devono essere collocate, per quanto possibile, in modo tale da essere rappresentative delle zone in cui vanno effettuate le misurazioni.*

5. FUNZIONAMENTO.

Il campionamento deve essere ininterrotto, anche se sono consentite pause quotidiane o settimanali di pochi minuti per permettere il cambio dei filtri. Un valore medio annuo calcolato è valido soltanto se saranno stati effettuati campionamenti per un minimo di quindici giorni lavorativi in ciascun mese, nella misura del possibile ripartiti in maniera equa sul periodo esaminato. Il valore medio annuo è calcolato dividendo la somma dei valori giornalieri validi per il numero dei giorni durante i quali sono stati ottenuti valori validi.

6. METODO DI ANALISI DI RIFERIMENTO.

Il metodo di analisi di riferimento è la *spettrometria per assorbimento atomico* in cui l'errore analitico nella determinazione del piombo nelle particelle raccolte sia inferiore ad un valore equivalente di una concentrazione atmosferica di 0,1 μg m³ di piombo (5% del valore limite di 2 μg m³). Questo errore analitico dovrebbe essere mantenuto nell'ambito della gamma specificata da una frequenza di calibrazione appropriata.

B. DETERMINAZIONE DEL MATERIALE PARTICELLARE IN SOSPENSIONE NELL'ARIA

Metodo di campionamento:

1. Le particelle in sospensione vengono raccolte su un filtro a membrana o in fibra di vetro.

2. L'apparecchiatura di campionamento consta di:
un filtro,
un supporto di filtrazione,
una pompa,
un contatore volumetrico.

3. L'apparecchiatura di campionamento non comprende alcun sistema di frazionamento delle particelle.

4. La durata del campionamento è di 24 ore.

5. Il filtro deve essere protetto dalla sedimentazione diretta delle particelle e dall'influsso diretto delle condizioni atmosferiche.

6. L'efficienza dei filtri deve essere superiore al 99% per le particelle aventi un diametro aerodinamico di 0,3 μm.

7. La velocità dell'aria alla superficie del filtro deve essere compresa fra 33 e 55 cm/sec. La diminuzione della velocità nel periodo di campionamento non deve essere superiore al 5% se si utilizzano filtri in fibra di vetro e al 25% se si utilizzano filtri a membrana.

8. Il numero di campionamenti durante l'anno è di almeno 100, ripartiti uniformemente durante tale periodo.

Metodo di analisi:

a. L'analisi è fatta per pesata.

*b.*1. I filtri a membrana devono essere condizionati, prima e dopo il campionamento, mantenendoli per almeno due ore a una temperatura costante compresa fra 90 e 100°C e mettendoli poi per altre due ore in un essiccatore, prima di procedere alla pesata.

*b.*2. I filtri in fibra di vetro devono essere condizionati, prima e dopo il campionamento, mantenendoli per 24 ore in un'atmosfera controllata a una temperatura di 20°C, con un'umidità relativa del 50%, prima di procedere alla pesata.

NOTE

Nota all'art. 3:

Il D.P.C.M. 28 marzo 1983, pubblicato nel supplemento ordinario alla *Gazzetta Ufficiale* n. 145 del 25 maggio 1983, reca: «Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad impianti dell'aria nell'ambiente esterno».

Nota all'art. 16:

Il testo dell'art. 2, comma 2, della legge 8 luglio 1986, n. 349 (Istituzione del Ministero dell'ambiente e norme in materia di danno ambientale), è il seguente:

«2. Con decreti del Presidente del Consiglio dei Ministri, su proposta del Ministro dell'ambiente, di concerto con il Ministro della sanità e sentito il Ministro dell'industria, del commercio e dell'artigianato, sono stabilite per l'intero territorio nazionale e per zone particolari dello stesso le caratteristiche merceologiche, aventi rilievo ai fini dell'inquinamento atmosferico, dei combustibili e dei carburanti, nonché le caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione».

Nota all'art. 18:

Il testo dell'art. 14, comma 3, della legge n. 349 del 1986, è il seguente:

«3. Qualsiasi cittadino ha diritto di accesso alle informazioni sullo stato dell'ambiente disponibili, in conformità delle leggi vigenti, presso gli uffici della pubblica amministrazione, e può ottenere copia previo rimborso delle spese di riproduzione e delle spese effettive di ufficio il cui importo è stabilito con atto dell'amministrazione interessata».

Nota all'art. 19:

Il D.P.R. 15 aprile 1971, n. 322, approva il regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie.

Nota all'art. 22, comma 3:

Si ripubblicano le appendici 2 e 5 dell'allegato II del D.P.C.M. 28 marzo 1983, il cui testo è il seguente:

Appendice 2

DETERMINAZIONE DEL MATERIALE PARTICELLARE IN SOSPENSIONE NELL'ARIA

1. Principio del metodo.

Il materiale particellare in sospensione viene raccolto su filtri a membrana micropori; la determinazione viene fatta per gravimetria e riferita al volume di aria filtrato, riportato alle condizioni di pressione e di temperatura prescritte.

2. Apparecchiature.

2.1. *Filtri a membrana.*

Filtri a membrana micropori di diametro di 50 mm circa, aventi pori di diametro medio 0,4-0,5 micron. I filtri non devono subire alterazione alcuna durante le operazioni di taratura (punto 3.1) e di prelevamento dei campioni (punto 3.2).

2.2. *Supporto per filtrazione.*

Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui è attraversato dall'aria aspirata, da un apposito supporto di tipo analogo a quello illustrato nella figura 2.

Il supporto deve essere costruito con materiale metallico resistente alla corrosione e deve avere le superfici interne levigate.

Le dimensioni vincolanti del supporto di filtrazione sono indicate nella figura 2. Le due parti del supporto una volta montato il filtro, devono combaciare in modo da evitare qualunque trafilamento di aria. A tale scopo le due parti devono risultare premute l'una contro l'altra per mezzo di un dispositivo di blocco tale da non deformare e da non danneggiare il filtro.

Il filtro deve essere sostenuto da un disco di materiale sinterizzato o altro mezzo idoneo che impedisca ogni possibile deformazione del filtro e che sia perfettamente resistente alla corrosione.

Il diametro della superficie effettiva di filtrazione deve essere di 36 mm.

2.3. *Pompa aspirante.*

Pompa avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, che permetta la portata prevista per il prelevamento del campione di materiale particellare sospeso, nelle condizioni di esercizio.

2.4. *Misuratore volumetrico.*

Contatore a secco avente le caratteristiche generali di cui all'appendice 1 punto 6.

2.5. *Bilancia analitica* di sensibilità 0,02 mg.

2.6. *Stufa da laboratorio* con termoregolatore incorporato.

3. Determinazione.

3.1. *Taratura dei filtri.*

Si contrassegna sul margine ogni filtro avendo cura di non oltrepassare 5 mm dal bordo esterno.

I filtri contrassegnati vanno collocati su vetrini da orologio a bassa curvatura e mantenuti in stufa alla temperatura di 90-100°C per un periodo di 2 ore.

I filtri vengono quindi esposti in essiccatore contenente gel di silice per un periodo di almeno 12 ore.

I filtri così condizionati vengono pesati con la bilancia 2.5 e conservati negli appositi contenitori.

3.2. *Prelevamento del campione.*

Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come indicato nella figura 1*b*, nel seguente ordine:

supporto di filtrazione;
pompa aspirante con regolatore di portata;
contatore volumetrico.

Si colloca il filtro tarato sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superificie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso.

Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere al di sotto di 15 l/min, si deve provvedere a regolare di nuovo la portata al valore iniziale o, qualora ciò non sia possibile, a effettuare il prelievo in due o al massimo tre periodi consecutivi.

Completato il prelevamento, il filtro viene collocato nel contenitore e trasportato in laboratorio per il condizionamento e la pesata, che verranno eseguite con le stesse modalità descritte nel punto 3.1.

Il prelievo (o, nel caso, i prelievi consecutivi) deve avere una durata di 24 ore.

4. CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DEL MATERIALE PARTICELLARE IN SOSPENSIONE NELL'ARIA.

La concentrazione del materiale particellare in sospensione, P_s, espresso in µg/m³, a 25°C e a 1013 millibar, viene calcolata con la seguente formula:

$$P_s = \frac{\Delta P}{V}$$

dove ΔP è la differenza in Mg, tra i pesi iniziali e finali del filtro (o dei filtri nel caso di più prelievi consecutivi nelle 24 ore), e V è il volume di aria aspirato in 24 ore, espresso in m³, dedotto dalla lettura del contatore volumetrico e riportato alle condizioni prescritte di pressione e di temperatura (25°C e 1013 millibar).

Appendice 5

DETERMINAZIONE DEL PIOMBO

1. PRINCIPIO DEL METODO.

Il piombo contenuto nel materiale particellare sospeso viene raccolto filtrando un volume noto di aria attraverso un filtro a membrana micropori. Dopo mineralizzazione del filtro con acido nitrico si determina il piombo presente nella soluzione per spettrofotometria di assorbimento atomico.

2. INTERFERENZE.

Il metodo specifico per quanto riguarda l'assorbimento della radiazione di risonanza da parte degli atomi di piombo. Il metodo di misura può essere soggetto ad interferenze di natura chimica o fisica *(Nota 1)*. Alcune interferenze di natura fisica possono essere eliminate procedendo alla correzione del fondo con una lampada a spettro continuo.

3. REATTIVI.

3.1. *Acido nitrico concentrato* ($HNO_3 \cdot sp = 1{,}40$) con concentrazione di piombo uguale o inferiore a µ70 ug/l.

3.2. *Acqua bidistillata.*

3.3. *Soluzione di nitrato di piombo.*

Sciogliere 0,1599 g di nitrato di piombo anidro $Pb(NO_3)_2$ (minimo di purezza 99,9%) in circa 200 ml di acqua bidistillata 3.3. Aggiungere 10 ml di acido nitrico 3.1. e portare a 1 litro con acqua bidistillata. Questa soluzione contiene 100 ug di Pb^{2+} per ml.

La soluzione va conservata in bottiglia di polietilene.

4. APPARECCHIATURE.

4.1. Filtro a membrana di micropori di diametro 50 mm circa avente pori di diametro medio compreso tra 0,4 e 0,5 micron.

Il filtro non deve subire alterazione alcuna durante le operazioni di prelevamento del campione e deve essere completamente mineralizzabile con il procedimento descritto nel punto 6.1. *(Nota 2).*

4.2. *Supporto di filtrazione.*

Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui è attraversato dalla corrente di aria aspirata, da un supporto di tipo analogo a quello illustrato nella figura 2 con le caratteristiche specificate nel punto 2.2. della appendice 2.

4.3. *Pompa aspirante* avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5 che consenta una portata di 20 l/min nelle condizioni di esercizio.

4.4. *Misuratore volumetrico* avente le caratteristiche generali di cui alla appendice 1 punto 6.

4.5. *Vetreria esente da piombo.*

La vetreria deve essere accuratamente lavata con acido nitrico 3.1. diluito con acqua bidistillata 3.2. e sciacquata ripetutamente con acqua bidistillata.

4.6. *Bando di sabbia o piastra riscaldante.*

4.7. *Spettrofotometro di assorbimento* atomico fornito di lampada per il piombo e di sistema di automatizzazione mediante fiamma alimentata da una miscela aria-acetilene o aria-propano. Nel caso che nella soluzione in esame siano presenti notevoli quantità di sostanze che possano dar luogo alla formazione di composti di inclusione, la fiamma deve essere alimentata con la miscela di protossido di azoto ed acetilene.

5. PRELEVAMENTO DEL CAMPIONE.

5.1. Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come illustrato nella figura *1B*, nel seguente ordine:
supporto di filtrazione
pompa aspirante con regolatore di portata
contatore volumetrico.

Si colloca il filtro sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superficie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso.

Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere al di sotto di 15 l/min, si deve provvedere a regolare di nuovo la portata di aspirazione al valore iniziale o, qualora ciò non sia possibile, a effettuare il prelievo in due o al massimo tre periodi consecutivi.

Completato il prelevamento, il filtro viene collocato in un contenitore per il trasporto in laboratorio.

Il prelievo (o, nel caso, i prelievi consecutivi) deve avere una durata di 24 ore.

6. PROCEDIMENTO.

6.1. *Mineralizzazione del filtro.*

Collocare il filtro a membrana utilizzato per il prelievo del campione in un recipiente di vetro a fondo piano del diametro di 50 mm circa, aggiungere 3 ml di acido nitrico 3.1 e scaldare sotto cappa aspirante sul bagno di sabbia o sulla piastra riscaldante mantenuta a temperatura non superiore a 200°C, portando quasi a secco; completare la mineralizzazione ripetendo il trattamento per altre due volte con 2 ml di acido nitrico 3.1 per volta.

Trattare il residuo ottenuto con 1 ml di acido nitrico 3.1 scaldando leggermente; diluire con 3 ml di acqua distillata; trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 10 ml lavando con piccole porzioni di acqua bidistillata e portare a volume. Agitare e lasciare depositare eventuali particelle insolubili che potrebbero ostruire il capillare di aspirazione dello strumento nel corso della misura spettrofotometrica. Procedere alla determinazione del piombo come descritto nel punto 6.3.

6.2. *Prova in bianco.*

Sottoporre alle stesse operazioni descritte nel punto 6.1. un filtro della stessa partita di quelli usati per il prelievo del campione. La soluzione così ottenuta costituisce la prova in bianco.

6.3. *Determinazione.*

Procedere alla determinazione del piombo sia nella soluzione del campione 6.1. che nella prova in bianco 6.2. mediante lo spettrofotometro di assorbimento atomico 4.7.; leggere l'assorbanza a 283,3 nm aspirando la soluzione direttamente dal matraccio tarato.

6.4. *Curva di taratura.*

Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di piombo introducendo in 5 matracci tarati da 100 ml rispettivamente 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ml della soluzione 3.3.; aggiungere a ciascun matraccio 10 ml di acido nitrico 3.1. e portare a volume con acqua bidistillata. Queste soluzioni devono essere preparate al momento dell'uso. Misurare l'assorbanza delle soluzioni come descritto nel punto 6.3.

Tracciare la curva di taratura riportando in ascisse le concentrazioni di piombo espresse in µg/ml e in ordinate i valori delle relative assorbanze *Nota 3)*.

7. CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DI PIOMBO NELL'ARIA.

La concentrazione del piombo nel campione di aria prelevato si calcola con la seguente formula:

$$C_{Pb} = \frac{(L - L')\,10}{V}$$

dove:

- C_{Pb} è la concentrazione di piombo nel campione di aria, espressa in µg/m³;
- 3L è la concentrazione di piombo nella soluzione di campione preparata secondo 6.1., edotta dalla curva di taratura, espressa in ug/ml;
- L' è la concentrazione del piombo nella prova in bianco preparata secondo 6.2., dedotta dalla curva di taratura, espressa in ug/ml;
- V è il volume di aria prelevato riportato a 25°C e a 1013 millibar, espresso in m³.

Nel caso che sia stato necessario frazionare il prelievo in due o tre periodi consecutivi della durata totale di 24 ore, la concentrazione media di 24 ore deve essere calcolata facendo la media ponderata delle determinazioni con la seguente formula:

$$C_{Pb} = \frac{\sum_{1}^{n} i\, C_i\, t_i}{\sum_{1}^{n} i\, ti}$$

Nota 1.

Per quanto riguarda le interferenze di natura chimica, alcuni cationi come l'alluminio e lo zirconio possono formare nella fiamma composti refrattari che occludono parte del piombo. Fra gli anioni interferiscono quelli che formano precipitati con il piombo; quest'ultima interferenza può essere eliminata aggiungendo alla soluzione idonei complessanti.

Nota 2.

Nel caso si volesse utilizzare il prelievo per la determinazione contemporanea del materiale particellare sospeso, il filtro dovrà essere tarato secondo le prescrizioni del punto 3.1. della appendice 2 e non dovrà subire alterazione alcuna durante tale operazione.

Nota 3.

Alcuni spettrofotometri forniscono la risposta direttamente in concentrazione; in tal caso le soluzioni standard vengono utilizzate per la taratura e la eventuale linearizzazione della risposta fotometrica.

88G0256

GIUSEPPE MARZIALE, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(9652167) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.

(c. m. 411200881400)

L. 1.600